

DEKOMPOSISI JERAMI SECARA TERMOKIMIA DALAM AIR PANAS BERTEKANAN

Bregas S T Sembodo¹, Arif Jumari¹

¹ Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS
email : bregas@uns.ac.id

Abstract: *Rice stalks can be one of the potential alternative energy resources by converting it into oil by thermochemical liquefaction in the hot compressed water. This research was intended to find a temperature and a pressure which produce a maximum yield of oil, and the contained substances in the oil. A 100 ml cylindrical autoclave used in the experiment was loaded with 5 g dry powdered rice stalks, 2 g catalyst (sodium carbonate) and 70 ml water. After having blown with Nitrogen, the autoclave was heated in the tube furnace until the desired temperature, and then kept at this temperature for 10 min. The liquid product was extracted with n-hexane and the extract was distilled to obtain oil. The results showed that the maximum yield was 29.8% at 280°C, 6.42 MPa. The oil mostly contained hydrocarbon compounds from C-19 to lower. The main compound was n-octadecane by 6.16% weight.*

Keywords: *liquefaction, hot compressed water, rice stalk*

PENDAHULUAN

Limbah biomassa dalam jumlah besar, yang berasal dari rumah tangga, pertanian maupun industri, dapat menjadi pencemar lingkungan apabila tidak dikelola dengan baik. Selama ini limbah biomassa umumnya hanya dibuang atau dibakar begitu saja dan belum dimanfaatkan secara optimal. Padahal biomassa berpotensi menjadi sumber energi alternatif selain bahan bakar fosil di tengah kondisi makin menipisnya cadangan bahan bakar fosil khususnya minyak bumi.

Biomassa dapat dikonversi menjadi berbagai jenis bahan bakar dan produk dengan proses konversi termokimia. Proses tersebut dapat dibagi menjadi tiga, yaitu : gasifikasi, pirolisis, dan pencairan secara termokimia. Untuk mengolah limbah biomassa yang biasanya memiliki kadar air relatif tinggi, metode pirolisis dan gasifikasi membutuhkan energi tambahan untuk menguapkan air yang terkandung, sehingga total efisiensi energinya menjadi rendah. Pada proses gasifikasi dan pirolisis sebagian besar produk cair yang berupa minyak juga ikut terdegradasi. Padahal minyak ini cukup potensial untuk dijadikan bahan bakar atau diolah lebih lanjut menjadi berbagai produk sesuai komposisinya.

Metode pencairan secara termokimia tidak membutuhkan energi tambahan untuk menguapkan air yang terkandung dalam biomassa, karena produk akhirnya sebagian besar pada fase cair baik yang berupa larutan dalam air maupun berupa minyak yang tidak larut dalam air. Minyak cair yang dihasilkan melalui metode ini cukup banyak dibandingkan pirolisis dan gasifikasi. Minyak cair ini tentu

lebih mudah dibakar dengan sistem pembakaran sembur (*spray combustion*).

Produk lain yang dihasilkan adalah berupa arang yang juga dapat digunakan sebagai bahan bakar padat atau sebagai adsorben. Lebih dari itu, metode pencairan secara termokimia ini juga menghasilkan produk luluhan yang dapat difermentasi lebih cepat dibandingkan apabila limbah biomassa itu hanya dihancurkan saja sebelum difermentasi.

Dengan metode ini pula, produk cair yang dihasilkan dapat ditransportasikan dengan sistem pemipaan yang biayanya relatif rendah dan lebih mudah dilakukan pada skala industri.

Berbagai keuntungan metode pencairan secara termokimia ini, menjadikannya potensial untuk dikembangkan, khususnya di Indonesia yang kaya akan sumber biomassa. Namun, perancangan sistem dan peralatannya membutuhkan data karakteristik proses dan kondisi operasi yang tepat untuk menghasilkan produk yang optimal. Dengan demikian, penelitian tentang metode pencairan limbah biomassa penting untuk dilakukan.

Penelitian ini direncanakan sebagai bagian dari penelitian secara berkelanjutan tentang pengolahan limbah biomassa secara termokimia. Limbah biomassa, baik yang berasal dari tumbuhan maupun hewan, mempunyai komposisi yang sangat beragam. Pada penelitian ini limbah biomassa yang diteliti adalah limbah biomassa dari tumbuhan yang mengandung selulosa, yang tersedia cukup melimpah, yaitu jerami.

Metode pencairan yang dipilih adalah pencairan secara termokimia dalam air panas bertekanan (*hot compressed water*), yang mana

dimungkinkan terjadi degradasi yang cukup baik dibandingkan apabila dilakukan pada tekanan atmosferik.

Hal yang ingin dicari dalam penelitian ini adalah kondisi operasi optimal, yaitu suhu dan tekanan operasi yang menghasilkan jumlah minyak maksimum pada limbah biomassa tersebut. Selain itu juga akan dicari komposisi senyawa kimia yang terlarut dalam minyak yang dihasilkan. Dengan mengetahui komposisi senyawa kimia yang terdapat dalam produk tersebut, akan dapat diketahui pemanfaatan dan metode pemisahan zat-zat tertentu yang terkandung di dalamnya.

Sebagai sumber daya alam yang terbarukan, akhir-akhir ini biomassa mendapatkan perhatian yang cukup serius untuk dijadikan bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar fosil. Indonesia adalah negara yang memiliki potensi yang besar dalam rangka pengembangan energi dari biomassa ini.

Komponen dari biomassa sendiri sebagian besar terdiri dari selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Persentase dari ketiga unsur tersebut adalah selulosa 40-45% (untuk tumbuhan kasar dan halus), lignin 25-35% (untuk tumbuhan halus) dan 17-25% (untuk tumbuhan kasar), hemiselulosa 20% (untuk tumbuhan halus) dan 17-25% (untuk tumbuhan kasar). (Hornell, 2001).

Biomassa dapat diubah menjadi energi alternatif dengan tiga proses utama yaitu pembakaran langsung, konversi secara termokimia dan proses biologi. Konversi secara termokimia terdiri dari pirolisis, gasifikasi dan pencairan (*liquefaction*)

Untuk mengolah limbah biomassa yang biasanya memiliki kadar air relatif tinggi, metode pirolisis dan gasifikasi membutuhkan energi tambahan untuk menguapkan air yang terkandung, sehingga total efisiensi energinya menjadi rendah. Pada proses gasifikasi dan pirolisis sebagian besar produk cair yang berupa minyak juga ikut terdegradasi, padahal minyak ini cukup potensial untuk dijadikan bahan bakar atau diolah lebih lanjut menjadi berbagai produk sesuai komposisinya.

Appel, *et. al.* (1971), telah melakukan penelitian pencairan serpihan kayu menjadi minyak berat pada suhu 350 °C dengan CO bertekanan tinggi dengan katalis sodium karbonat. Sejak itu penelitian intensif tentang metode pencairan secara termokimia ini mulai berkembang dan salah satunya mengarah pada metode pencairan dalam air panas bertekanan (*hot compressed-water*). (Elliot, 1979; Boocock, *et. al.*, 1980, McCartney, 1980).

Yokoyama *et. al.* (1984, 1986) melakukan pencairan biomassa, yang berupa kayu dan *stillage* hasil samping fermentasi etanol dalam air panas bertekanan 10 MPa dan suhu 300°C menggunakan katalis sodium karbonat. Yokoyama *et. al.* (1984, 1986) melaporkan bahwa tidak dihasilkan produk berupa gas CO dan H₂, sedangkan produk cairnya dapat diperoleh secara maksimal. Menurut Minowa, *et. al.*, (1997), penggunaan katalis sodium karbonat sebanyak 5% berat selulosa pada pencairan selulosa dalam air panas bertekanan dapat mengoptimalkan jumlah produk minyak yang terbentuk serta menurunkan produk yang berupa gas.

Minowa *et al.* (1998) melakukan pencairan secara termokimia terhadap empat jenis *stillage* fermentai alcohol dan didapatkan minyak dari semua *stillage* tersebut. *Yield* minyak maksimum untuk *stillage* ubi jalar, barley, beras, soba berturut-turut sekitar 30, 40, 50 dan 60 % berat pada kondisi operasi yang optimal. Pengaruh parameter-parameter operasi dibedakan berdasarkan *yield* minyak, besaran-besarannya, distribusi *by-product* dan lain sebagainya. Pengaruh katalis tergantung pada jenis *stillage*, *stillage* ubi jalar dan barley membutuhkan tambahan katalis, sedangkan *stillage* beras dan soba tidak membutuhkannya. Suhu reaksi menunjukkan pengaruh yang kuat pada *yield* minyak. Meningkatnya suhu reaksi cenderung meningkatkan *yield* minyak. Diamati tidak ada pengaruh tekanan operasi, disisi lain, pengaruh *holding time* tergantung pada suhu reaksi.

Minowa, *et. al.* (1998), yang meneliti proses dekomposisi selulosa dan glukosa dalam air panas bertekanan 3 Mpa tanpa katalis, melaporkan bahwa jumlah minyak yang terbentuk maksimum terjadi pada suhu 280°C. Di atas suhu 280°C jumlah produk minyak justru menurun dan diiringi kenaikan jumlah produk padat berupa arang. Peran katalis Na₂CO₃ adalah menekan terjadinya dekomposisi minyak menjadi arang dan gas-gas, sehingga akan memperbanyak produk minyak yang dihasilkan. (Minowa, *et. al.*, 1998)

Degradasi selulosa dalam air panas bertekanan menggunakan katalis nikel ternyata dapat meningkatkan produk berupa gas H₂, CO dan CH₄ serta menurunkan jumlah produk cairnya. Katalis nikel ini juga mempercepat reaksi pembentukan CH₄ dari CO dan H₂. (Minowa & Fang, 1998). Proses pencairan termokimia berkatalis diterapkan untuk menghasilkan sebagian besar minyak, karena itu dalam hal ini residu padat merupakan *by-product*. Walaupun perlu dicatat bahwa pembuatan arang

merupakan bidang yang penting dalam penggunaan biomassa (Antal *et al.*, 1996).

Inoue *et. al.* (2002b), memfokuskan penelitiannya pada produksi arang karbon dari kayu dalam air panas bertekanan awal 3 Mpa. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa ternyata dengan metode 'basah' ini karbonisasi kayu dapat berlangsung, bahkan pada suhu yang relatif rendah yaitu 300 °C, dibandingkan metode pirolisis yang membutuhkan suhu sampai 600°C. Suhu yang rendah ini berarti juga mengurangi konsumsi energi yang dibutuhkan untuk proses ini. Semakin tinggi suhu operasi, nilai panas (*heating value*) arang yang dihasilkan akan makin tinggi pula. Hal ini disebabkan oksigen dalam arang makin berkurang dengan kenaikan suhu, yang diikuti oleh kenaikan kadar karbonnya.

Selain itu, metode pencairan biomassa dalam air panas bertekanan ini ternyata sangat baik digunakan sebagai perlakuan awal (*pretreatment*) terhadap biomassa sebelum dilakukan proses fermentasi anaerob. Hal ini karena senyawa-senyawa organik berantai panjang telah terdegradasi menjadi senyawa organik berantai pendek sehingga fermentasi anaerob menjadi lebih mudah dan lebih cepat. Pengolahan awal ini cukup dilakukan pada suhu 175°C dalam air panas bertekanan. (Inoue, *et. al.*, 2002a)

Jenis limbah biomassa di Indonesia tentu berbeda dengan bahan-bahan yang telah diteliti oleh para peneliti tersebut. Apalagi kebanyakan peneliti masih memfokuskan pada degradasi selulosa murni. Untuk itu penelitian yang akan direncanakan ini difokuskan pada pencairan limbah biomassa berselulosa yang banyak terdapat di Indonesia yaitu jerami, untuk menghasilkan produk yang berupa minyak.

Dengan kandungan selulosa sebesar 37,71 %, jerami dapat didegradasi sebagaimana yang dilakukan oleh para peneliti terhadap selulosa murni maupun biomassa yang lain.

Banyaknya produk yang diperoleh dinyatakan dalam *yield*. Dimana *yield* merupakan perbandingan berat produk terhadap berat jerami mula-mula, sehingga dirumuskan sebagai berikut:

$$\text{yield} = \frac{\text{Berat produk}}{\text{Berat jerami mula-mula}} \times 100\%$$

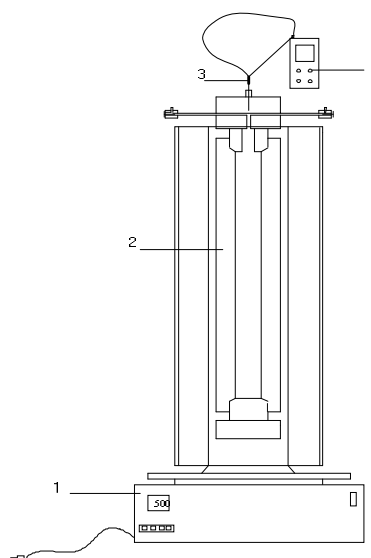
Suhu dan tekanan yang dihasilkan *yield* minyak yang maksimum merupakan suhu dan tekanan optimal.

Untuk menganalisis produk minyak digunakan *Gas Chromatography Mass Spectra*

(GC-MS), karena alat ini dapat menganalisis senyawa-senyawa dalam cairan beserta persentase komposisinya.

METODE PENELITIAN

Percobaan ini menggunakan bahan berupa 5 gram jerami yang telah dihancurkan, lalu dimasukkan ke dalam autoklaf 100 ml, ditambahkan 2 gram sodium karbonat dan 70 ml aquades. Rangkaian alat percobaan yang digunakan bisa dilihat pada gambar 1.



Keterangan gambar:

1. Tube furnace
2. Autoklaf
3. Termokopel
4. Pembaca Termokopel

Gambar 1. Rangkaian alat percobaan

Sebelum ditutup rapat gas nitrogen dihembuskan terlebih dahulu ke dalam autoklaf. Setelah itu autoklaf dipanaskan dalam *tube furnace* sampai suhu yang diinginkan dan dipertahankan selama 10 menit.

Variasi suhu yang diinginkan adalah 200, 230, 250, 280, 300, 330, 350, dan 380°C. Produk cair dipisahkan dari padatnya, lalu diekstraksi dengan pelarut n-heksana. Ekstrak didestilasi untuk mendapatkan minyaknya. Minyak yang didapatkan dianalisis dengan GC-MS. Fase padatnya dikeringkan dalam oven sampai beratnya tetap.

HASIL DAN PEMBAHASAN

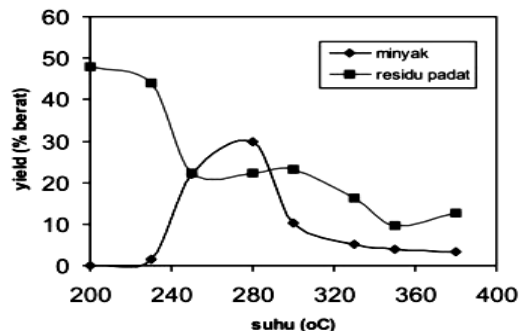
Untuk menguji pengaruh suhu terhadap *yield* minyak, percobaan dilakukan pada suhu operasi 200, 230, 250, 280, 300, 330, 350, dan

380°C. Percobaan dilakukan dalam autoklaf 100 ml dengan waktu pemanasan 20–30 menit dan suhu yang dicapai dipertahankan selama 10 menit. Pemilihan suhu antara 200–380 °C didasarkan pada percobaan pendahuluan yang mana didapatkan bahwa dibawah suhu 200 °C belum didapatkan produk minyak dan diatas 380°C produk minyak cenderung menurun. Suhu dipertahankan selama 10 menit agar terjadi proses dekomposisi yang optimal pada suhu tersebut.

Natrium karbonat digunakan pada percobaan ini sebagai katalis untuk meningkatkan produk minyak dan mengurangi pembentukan karbon dan gas. Gas nitrogen dialirkan ke dalam autoklaf untuk mengusir gas oksigen yang ada dalam autoklaf dan untuk menambah tekanan awal autoklaf.

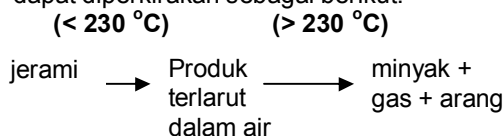
Adanya tekanan awal dari gas nitrogen dan sedikitnya ruang kosong dalam autoklaf, tidak seluruh air yang ada dalam autoklaf menjadi uap tetapi berada dalam kesetimbangan antara air dan uap. Sehingga variabel tekanan mengikuti variabel suhu. Nilai tekanan dapat diperoleh dari *steam table* pada kondisi jenuh.

Hubungan suhu reaksi dengan *yield* minyak ditunjukkan pada gambar 2.

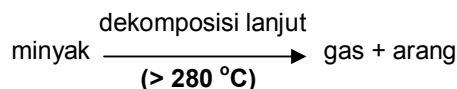


Gambar 2 Hubungan suhu reaksi terhadap produk minyak dan residu padat

Dari grafik di atas, terlihat pada suhu 230–280°C jerami mengalami dekomposisi dengan cepat membentuk minyak, dan berdasarkan pengamatan produk, pada area ini dimulai juga pembentukan gas dan arang. Produk minyak maksimum diperoleh pada suhu 280 °C. Skema reaksi dekomposisi jerami dapat diperkirakan sebagai berikut.



Kemudian produk minyak kembali menurun diatas suhu 280°C dan diikuti kenaikan produk gas dan arang yang ada pada residu padat. Hal ini terjadi karena minyak yang dihasilkan terdekomposisi lebih lanjut membentuk gas. Sehingga skema reaksi dapat dituliskan.



Yield maksimum jerami yang terdekomposisi menjadi minyak adalah 29,8 %. *Yield* ini cukup besar walaupun dalam percobaan dekomposisi selulosa murni oleh Minowa dapat dihasilkan *yield* sebesar 43 %. Hal ini disebabkan komposisi jerami bukan hanya terdiri dari selulosa saja tetapi juga senyawa-senyawa yang lain seperti lignin, hemiselulosa, dan lain-lain.

Tabel 1. Hasil analisis minyak

No	Nama Senyawa	% berat
1	n-oktadekana	6,16
2	n-nonadekana	5,66
3	asam 14-metil pentadekanoat	2,99
4	asam 11-oktadekanoat	2,59
5	asam 1,2-benzena dikarboksilat	1,94
6	asam 12-metil tetradekanoat	0,65
7	lain-lain	80,01

Yield padatan pada suhu 200 hingga 230°C masih cukup besar, karena pada suhu ini didominasi proses ekstraksi jerami. Kemudian terus mengalami penurunan hingga suhu 350°C, penurunan ini dikarenakan terjadinya proses hidrolisis dari jerami menjadi komponen-komponen yang lebih kecil. Pada suhu 350°C *yield* residu padat mengalami kenaikan karena mulai terbentuknya karbon.

Hasil minyak yang didapatkan dianalisis dengan alat GC-MS untuk mengetahui senyawa-senyawa yang terkandung di dalamnya.

Pada tabel 1 hanya ditampilkan senyawa-senyawa yang cukup dominan. Senyawa-senyawa yang lain kadarnya cukup kecil, meskipun totalnya mencapai 80,1 % berat. Senyawa terbanyak berupa golongan alkana dan karboksilat dari C-19 sampai yang lebih rendah.

KESIMPULAN

Dekomposisi jerami dalam air panas bertekanan dengan katalis natrium karbonat dapat menghasilkan produk berupa minyak, arang, dan gas.

Minyak yang diperoleh berupa senyawa hidrokarbon golongan alkana dan asam karboksilat dengan panjang rantai karbon C-19 ke bawah. Komponen terbesar adalah senyawa n-oktadekana sebanyak 6,16 %.

Yield minyak maksimum sebesar 29,8%, diperoleh pada suhu 280°C dan tekanan 6,42 MPa.

DAFTAR PUSTAKA

- Appel, H.R., Fu, Y.C., Friedman, S., Yavorsky, P.M. and Wender, I., 1971, "Converting Organic Wastes to Oil", Bureau of Mines Report of Investigation, 7560
- Boocock, D.G., Mackay, B.D., Franco, H., and Lee, P., 1980, "Production of Synthetic Organic Liquids from Wood Using a Modified Nickel Catalyst", *Can. J.Chem.Eng.*, **58**, 466-469
- Elliot, D.C., 1982, "Biomass Liquefaction-Product Analysis and Up-grading", US DOE Report PNL-SA-10235
- Hornell, C., 2001, "Thermochemical and Catalytic Upgrading in a Fuel Context: Peat, Biomass, and Alkenes", Royal Institute of Technology, Departement of Chemical Engineering and Thechnology, Stockholm.
- Inoue, S., Minowa, T., Sawayama, S., Ogi, T., 2002a, "Organic Composition of Model Garbage during Thermochemical Liquidization", *J. Chem. Eng. Japan*, **35**, 384-388
- Inoue, S., Hanaoka, T. and Minowa, T., 2002b, "Hot Compressed Water Treatment for Production of Charcoal from Wood", *J. Chem. Eng. Japan*, **35**, 1020-1023
- Inoue, S., Noguchi, M., Hanaoka, T. and Minowa, T., 2004, "Organic Compunds Formed by Thermochemical Degradation of Glucose-Glicine Melanoidins Using Compressed Water", *J. Chem. Eng. Japan*, **37**, 915-919
- McCartney, J.T., 1980, "Liquefaction of Biomass", US DOE Report, LBL-350
- Minowa, T., F. Zhen, T. Ogi and G. Varhegyi, 1997, "Liquefaction of Cellulose in Hot Compresed Water Using Sodium Carbonate: Products Distribution at Different Reaction Temperatures," *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 186-190
- Minowa, T., Fang, Z., Ogi, T., and Varhegyi, G., 1998, "Decomposition of Cellulose and Glucose in Hot-Compressed Water under Catalyst-Free Conditions", *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 131-134
- Minowa, T., & Fang, Z., 1998, "Hydrogen Production from Cellulose in Hot Compressed Water Using Reduced Nickel Catalyst: Product Distribution at Different Reaction Temperatures", *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 488-491
- Yokoyama, S., Ogi, T., Koguchi, K., and Nakamura, E., 1984, "Liquefaction of Wood by Catalyst and Water", *Liquid Fuels Technol.*, **2**, 115-163
- Yokoyama, S., Suzuki, A., Murakami, M., Ogi, T. and Koguchi, K., 1986, "Liquid Fuel Production from Ethanol Fermentation Stillage", *Chem.Lett*, 649-652